

Domasłowski, Wiesław

Badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego roztworami termoplastycznych żywic sztucznych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 7 (91),
7-21

1979

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach
dozwolonego użytku.

*Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych*

Wiesław Domasłowski

BADANIA NAD STRUKTURALNYM WZMACNIANIEM
WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO
ROZTWORAMI TERMOPLASTYCZNYCH ŻYWIC SZTUCZNYCH

Część I

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM
ROZTWORÓW POLIMETAKRYLANU BUTYLU

Zarys treści. W pracy podano wyniki badań dotyczące kapilarnego nasycania porowatego wapienia pińczowskiego roztworami polimetakrylanu butylu oraz określano właściwości mechaniczne i fizyczne wapienia po jego strukturalnym wzmocnieniu.

Kontynuując badania nad strukturalnym wzmacnianiem wapienia pińczowskiego roztworami polimetakrylanu butylu (PMB)¹ przeprowadzono doświadczenia mające na celu stwierdzenie wpływu tej żywicy na następujące właściwości kamienia: wytrzymałość mechaniczną, odporność na działanie wody, zdolność kapilarnego podciągania wody i cieczy organicznych, nasiąkliwość wodą i cieczami organicznymi, porowatość otwartą. Poza wymienionymi właściwościami kamienia wzmocnionego określono także zdolność podciągania przez wapień roztworów wzmacniających, nasiąkliwości tymi roztworami oraz zdolność schnięcia nasyconych kamieni. Starano się także stwierdzić wpływ stopnia polimeryzacji żywicy na wyżej wymienione własności.

Do badań zastosowano próbki wapienia pińczowskiego o wymiarach 5×5×5 cm oraz dwa polimery blokowe polimetakrylanu butylu otrzymane w obecności 0,5% (polimer A) i 1% (polimer B) nadtlenu benzo-

¹ W. Domasłowski, J. Lehman, *Recherches sur l'affermissement structural des pierres au moyen de solutions de résines thermoelplastiques*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bolonia 1972, wyd. Centre Per La Conservazione Della Sculture All'Aperto, s. 255. Artykuł niniejszy został napisany na podstawie pracy wykonanej na zlecenie Zarządu PP. „Pracownie Konserwacji Zabytków” w Warszawie.

ilu. Wapień nasycano poprzez podciąganie kapilarne roztworami żywicy w benzynie lakowej stosując stężenia 5⁰%, 7,5⁰% oraz 10⁰%. Właściwości roztworów żywic podano w tab. 1.

Tabela 1

Lepkość roztworów polimetakrylanu butylu w benzynie lakowej

Rodzaj polimeru	Stężenie roztworu e/o	Gęstość g/cm ³	Lepkość cP
A	5,0	0,7960	2,346
	7,5	0,8035	4,623
	10,0	0,8114	6,803
B	5,0	0,7874	1,966
	7,5	0,7943	2,606
	10,0	0,8025	4,686

Jak wynika z tab. 1 roztwory polimeru „A” posiadają wyższą lepkość od roztworów polimeru „B” w granicach od 19,3⁰% (roztwór 5⁰%) do 77,4⁰% (roztwór 7,5⁰%). Świadczy to, że polimer „A” jest polimerem o wyższym stopniu polimeryzacji od polimeru „B”.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

NASYCENIE PRÓBEK WAPIENI ROZTWORAMI POLIMETAKRYLANU BUTYLU

Próbki wapienia zanurzano do roztworów PMB na głębokość 1 cm i mierzono czas ich wznoszenia się na określoną wysokość, aż do chwili całkowitego nasycenia próbek². Nasycanie przeprowadzono w naczyniach zamkniętych. Wyniki ilustruje tab. 2.

Z danych przedstawionych w tab. 2 wynika, że szybkość kapilarnego wznoszenia się roztworów jest uzależniona od stężenia i stopnia polimeryzacji żywic, których odzwierciedleniem jest lepkość roztworów. Szczególnie długo wznosiły się 10⁰% roztwory polimeru „A”, które, jak wynika z tabeli, nie nadają się do praktycznego użycia.

Na podstawie wyników zamieszczonych w ostatniej rubryce możemy wnioskować, że niezależnie od stopnia polimeryzacji PMB i stężenia roztworów próbki wapieni zostały maksymalnie nasycone.

SZYBKOŚĆ SCHNIĘCIA WAPIENI NASYCONYCH ROZTWORAMI PMB

Nasycone roztworami próbki wapienia suszono w warunkach normalnych przez 30 dni, określając w odstępach 5, 10, 20 i 30-dniowych ich

² Doświadczenia laboratoryjne wykonał technik-chemik Krzysztof Lisek.

Tabela 2

Szybkość kapilarnego wznoszenia się roztworów PMB w wapieniu pińczowskim

Rodzaj polimeru	Stężenie %	Wysokość kapilarnego wznoszenia się roztworu PMB w cm				Nasiąkliwość %
		1	2	3	4	
		czas wznoszenia się roztworu w min.				
A	5,0	7	27	53	93	14,1
	7,5	13	48	95	168	14,1
	10,0	28	132	260	około 6 godz.	14,3
B	5,0	5	22	46	76	12,9
	7,5	9	35	66	117	13,0
	10,0	15	50	98	158	12,9
—	benzyna lakowa	2	13	28	55	12,1

ciężary. Na ich podstawie obliczano procentowy ubytek roztworu, przyjmując jako punkt odniesienia (100%) nasiąkliwość roztworem poszczególnych próbek (tab. 2). Po wymienionym okresie wysuszone próbki pod próżnią, w temperaturze 80°C do stałego ciężaru i obliczono procentową zawartość „suchej” żywicy w wapieniu. Wyniki badań zamieszczono w tab. 3.

Tabela 3

Szybkość schnięcia próbek wapienia nasyconych roztworami PMB

Rodzaj polimeru	Stężenie roztworu %	Czas schnięcia próbek w dobach					Ilość „suchej” żywicy w próbkach %	Teoretyczna ilość żywicy w próbkach %
		5	10	20	30	Pod próżnią		
		ubytek masy roztworu w %						
A	5,0	69,8	82,5	87,5	90,2	92,9	0,99	0,75
	7,5	65,6	73,5	81,9	83,0	90,0	1,41	1,06
	10,0	53,5	63,9	72,7	78,2	86,3	1,97	1,43
B	5,0	68,7	81,3	90,6	95,0	96,7	0,43	0,65
	7,5	62,4	72,8	81,3	86,0	90,6	1,22	0,98
	10,0	53,9	69,3	77,9	82,1	89,6	1,34	1,29

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że benzyna odparowuje z próbek wolno, o czym świadczy fakt, że po 5-dniowym okresie suszenia pozostawało w wapieniu od około 30% do 47% roztworu. Nawet po 30 dobach suszenia pozostawał w próbkach rozpuszczalnik, gdyż w czasie suszenia pod próżnią następował dalszy spadek ciężaru w granicach od 2 do 8%.

Szybkość schnięcia zależy wyraźnie od stężenia roztworów, a w małym stopniu od stopnia polimeryzacji żywicy. Wpływ stężenia jest oczywisty, ponieważ rozpuszczalnik trudniej ulatnia się z grubszych powłok, które tworzą się przy użyciu roztworów o większym stężeniu oraz następuje większe uszczelnienie porów kamienia.

Analizując ostatnią rubrykę należy stwierdzić, że z wyjątkiem próbek nasyconych 5⁰/o roztworem polimeru „B” pozostałe wykazują większy przyrost ciężaru, niż to wynika z obliczeń. Przyczyną tego może być niecałkowite ulotnienie się rozpuszczalnika, jak też błąd doświadczalny. Różnice zawierają się w granicach od 4—38⁰/o.

WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNA WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO WZMACNIANEGO PMB

Wysuszone próbki wzmocnionego wapienia poddano badaniom na ściskanie w prasie hydraulicznej o maksymalnym nacisku 30 ton. Badano wytrzymałość wapienia w stanie powietrznosuchym oraz po 48 godzinach nasycania wodą przez zanurzenie.

Wyniki badań na ściskanie podano w tab. 4.

Tabela 4

Wpływ stężenia roztworu PMB oraz stopnia polimeryzacji żywicy na wytrzymałość mechaniczną wapienia pińczowskiego

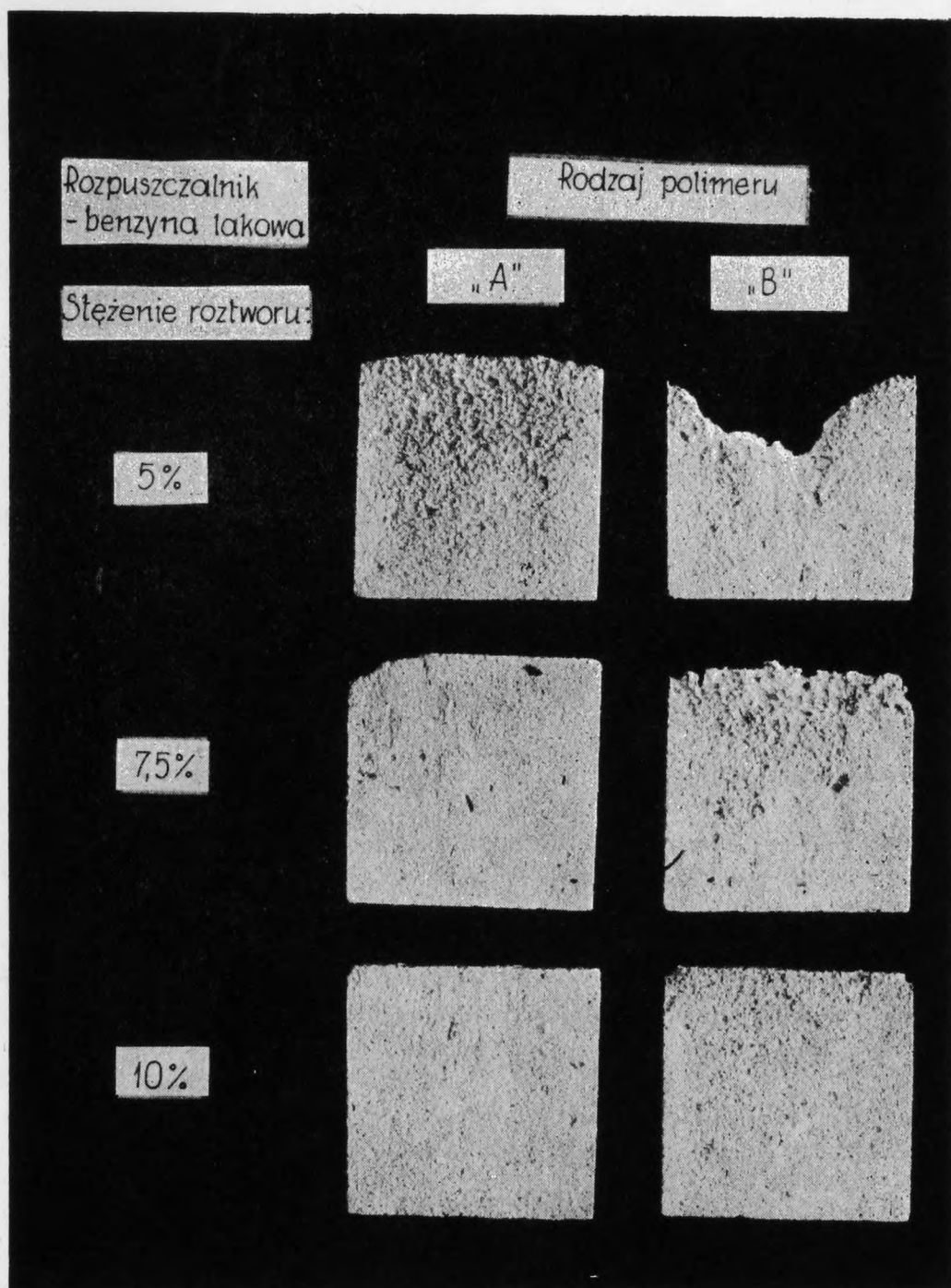
Rodzaj polimeru	Stężenie roztworu %	Rśc w stanie suchym kG/cm ²	Wzrost Rśc %	Rśc po nasyceniu wodą (48 godz.) kG/cm ²	Wzrost Rśc %	Spadek Rśc w stosunku do próbek suchych
Próbki kontrolne	—	110,6	—	66,1	—	40,2
A	5,0	176,6	59,7	70,3	6,3	60,1
	7,5	179,7	62,5	93,8	41,9	47,8
	10,0	184,4	66,7	96,4	45,8	47,7
B	5,0	134,1	21,2	66,3	—	50,5
	7,5	163,6	47,9	83,7	26,6	51,1
	10,0	159,4	44,1	89,9	36,0	43,6

Objaśnienia: Rśc — wytrzymałość mechaniczna

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzamy, że wzrost wytrzymałości wapienia jest wyraźnie uzależniony od stopnia polimeryzacji PMB, jaż też od stężenia roztworu. Polimer „A” wzmocnił wapien od około 60⁰/o do 67⁰/o, a polimer „B” od 21⁰/o do 48⁰/o.

W jednym wypadku obserwujemy jednak nieprawidłowość, a mianowicie 7,5⁰/o roztwór polimeru „B” spowodował większy nieco wzrost wytrzymałości niż roztwór 10⁰/o. Przyczyną tego są niejednorodne właściwości próbek wapienia.

W stopniu bardziej widocznym obserwuje się wpływ stężenia na wy-



1. Wytrawione kwasem solnym płytki wapienia, wycięte z próbek wzmocnionych polimetakrylanem butylu

trzymałość próbek w stanie mokrym, a więc odporność kamienia na działanie wody. Próbkę wzmocnioną roztworem 50% posiadały zbliżoną wytrzymałość do próbek kontrolnych wapienia (niewzmocnianych), natomiast wzmocnione pozostałymi roztworami posiadały większą wytrzymałość (20-45%).

Z obliczenia spadku wytrzymałości próbek mokrych w stosunku do wytrzymałości próbek suchych wynika, że spadek jest większy o kilka procent dla próbek wzmocnionych niż kontrolowanych. Świadczy to o małej odporności cienkich powłok polimetakrylanu butylu na działanie wody.

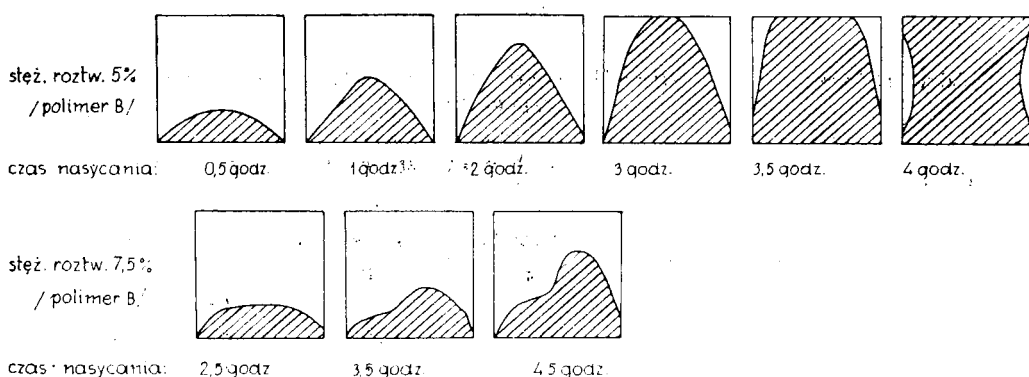
Wytrzymałość mechaniczna badanych próbek wapienia jest ściśle uzależniona od równomierności rozłożenia polimeru w ich porach. Na podstawie oględzin wytrawianych $2nHCl$ cienkich (około 3 mm) płytek wapienia, wyciętych ze środkowych partii kostek stwierdzono, że jedynie próbki wzmocnione 7,5% roztworem polimeru „A” oraz 10% roztworami polimerów „A” i „B” zostały wzmocnione jednorodnie w całej strukturze. W pozostałych próbkach żywica nie wypełniła całkowicie porów w górnych partiach, co niewątpliwie miało wpływ na ich wytrzymałość (ryc. 1).

ZDOLNOŚĆ KAPILARNEGO WZNOSZENIA SIĘ CIECZY W PRÓBKACH WZMOCNIONEGO WAPIENIA

Powietrznosuche próbki wapienia zanurzano na głębokości 1 cm do wody i benzyny lakowej. Starano się zbadać szybkość ich wznoszenia się w próbkach kamienia. Niestety nie zdołano tego dokonać, ponieważ ciecze wznosząc się w kamieniu nie były widoczne na powierzchniach próbek. W związku z powyższym postanowiono powtórzyć wymienione doświadczenia na połówkach próbek wychodząc z założenia, że obserwacje uniemożliwiła osadzona na powierzchni kamienia błona polimetakrylanu butylu. Po przecięciu wapienia na dwie części zanurzano je do cieczy i obserwowano ich wznoszenie się na powierzchni powstałej wskutek przepołowienia próbek. Okazało się, że i w tym przypadku były trudności w obserwacji wznoszenia się wody, gdyż następowało ono nierównomiernie. Biorąc powyższe pod uwagę zdolność wznoszenia się wody przedstawiono na ryc. 2.

Na podstawie ryc. 2 możemy stwierdzić, że wznoszenie się wody następowało znacznie szybciej w środkowych partiach próbek. Po osiągnięciu górnej powierzchni (roztw. 50%) woda przemieszczała się w kierunku bocznych powierzchni. Świadczy to o mniejszej hydrofobowości środkowych partii kamienia.

O bardzo dużym wpływie stężenia roztworu na zdolność kapilarnego przemieszczania się wody świadczy fakt, że w próbkach nasyconych roztworem 7,5% woda przemieszczała się znacznie wolniej, nasycając po 4,5 godzinach zaledwie część próbki. W próbkach nasyconych roztworem



2. Kapilarne wznoszenie się wody w próbkach wapienia

10⁰% woda wznosiła się w tym samym okresie na wysokość zaledwie kilku milimetrów.

Po 24 godzinach nasycania stwierdzono, że woda nasyciła całkowicie próbki wzmacniane roztworami 5⁰% i 7,5⁰%. Próbki wzmocnione roztworem 10⁰% posiadały jeszcze po tym okresie nienasycone przestrzenie w pobliżu górnych powierzchni próbek. Próbki wzmocnione polimerem „A” wykazywały podobną prawidłowość. Po 24 godzinach próbki wzmocnione roztworem 5⁰% zostały całkowicie nasycone, podczas gdy w próbkach impregnowanych roztworem 10⁰% występowały miejsca nienasycone wodą.

Podobnie wyraźny wpływ stężenia roztworu wzmacniającego na zdolność podciągania wody przez próbki uzyskano nanosząc na ich powierzchnie krople wody. Uwidocznili się przy tym także wpływ stopnia polimerizacji żywicy. Badając próbki wzmocnione polimerem „A” stwierdzono, że w przypadku roztworu 5⁰% krople wody wsiąkały w kamień w czasie około 1 godziny. W próbki nasycone roztworami 7,5⁰% i 10⁰% woda nie wsiąkała w ogóle, lecz odparowywała.

Wsiąkały natomiast krople wody w próbki wzmocnione polimerem „B”, przy czym występowały wyraźne różnice w czasie wsiąkania. W próbki nasycone roztworem 5⁰% w ciągu kilku minut, roztworem 7,5⁰% około 30 minut, a 10⁰% około 2,5 godziny (oczywiście towarzyszyło temu częściowe odparowywanie). W przeciwieństwie do wody łatwo można było obserwować na przekrojach kapilarne wznoszenie się benzyny lakowej, które odbywało się w sposób równomierny. Szybkość jej wznoszenia się ilustruje tab. 5.

Jak wynika z tab. 5, czas wznoszenia się benzyny (do 4 cm) w próbkach wzmocnionych roztworami polimeru „A” jest dłuższy od czasu jej wznoszenia się w próbkach wapienia nienasyconego od 140⁰% do 260⁰%, a roztworami polimeru „B” od 60 do 160⁰%. Czas wznoszenia się benzyny w próbce z polimerem „A” był dłuższy o 20—50⁰% od czasu podciągania

Tabela 5

Zdolność kapilarnego wznoszenia się benzyny lakowej w wapieniu wzmocnionym PMB
(połówki próbek)

Rodzaj polimeru	Stężenie roztworu %	Wysokość kapilarnego wznoszenia się benzyny w cm			
		1	2	3	4
		Czas kapilarnego wznoszenia się benzyny w min			
A	5,0	4	20	50	120
	7,5	4	23	55	150
	10,0	4	25	65	ponad 180
B	5,0	3	15	35	80
	7,5	4	20	50	120
	10,0	5	25	55	130
Próbka kontrolna		2	11	25	50

benzyny w próbce z polimerem „B”, a więc o niższym stopniu polimeryzacji.

NASIĄKLIWOŚĆ I POROWATOŚĆ WAPIENIA WZMACNIANEGO PMB

Nasiąkliwość próbek badano dwoma sposobami:

- nasycając je na drodze kapilarnej, tzn. zanurzając próbki na głębokość 1 cm do cieczy,
- nasycając je przez całkowite zanurzenie.

Jako ciecze nasycające stosowano wodę, butanol, benzynę lakową oraz 5% roztwór polimetakrylanu butylu (polimer „A”) w benzynie lakowej.

Ponieważ zakładano, że nasycanie na drodze kapilarnej może być utrudnione wskutek obecności na powierzchni próbek błony żywicy (częściowa migracja), badania przeprowadzono na próbkach całych oraz po ich przecięciu na dwie połowy.

Nasiąkliwość określona sposobem kapilarnego podciągania

Wyniki uzyskane na podstawie nasycania kapilarnego całych próbek podano w tab. 6. Zbadano wpływ czasu nasycania na nasiąkliwość.

Jak wynika z tab. 6 woda nie nasyciła próbek w ogóle, co należy przypisać jej zhydrofobizowanej powierzchni. Trzeba podkreślić, że te same partie próbek były pierwotnie zanurzone do roztworu (1 cm), ponieważ nasycano próbki roztworami także kapilarnie. W związku z tym stopień nasycania tych partii był większy niż w pozostałych partiach nasączonych wyłącznie sposobem kapilarnym. Tym należy tłumaczyć większą hydrofobowość powierzchni kamienia.

Butanol i roztwór żywicy nasycił kamień stopniowo, ponieważ ich zdolność kapilarnego wznoszenia się jest ograniczona. Benzyna lakowa

Tabela 6

Wpływ czasu nasycania wapienia na drodze kapilarnego podciągania cieczy na jego nasiąkliwość (próbki całe)

Stężenie roztworu (polimer A) w %	Rodzaj cieczy nasycającej															
	Woda				Butanol				Benzyna lakowa				5% roztwór PMB w benzynie lakowej			
	czas kapilarnego nasycania w godz.															
	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
	nasiąkliwość wagowa w %															
5,0	0,16	0,18	0,19	0,98	7,31	9,58	1,79	13,51	11,51	11,82	11,96	12,52	8,50	10,82	12,40	13,19
7,5	0,12	0,11	0,12	0,27	5,87	9,65	9,63	13,44	11,72	12,19	12,33	12,89	5,89	7,34	8,97	11,47
10,0	0,10	0,12	0,12	0,30	4,14	5,36	6,67	11,56	9,12	11,28	11,43	11,95	5,39	6,96	8,43	12,31
Próbki kontrolne	16,27	—	—	16,50	10,61	12,75	—	14,06	12,09	—	—	12,81	11,82	—	—	13,98

natomiast nasyciła prawie całkowicie próbki już w okresie dwugodzin-
nym (próbki wzmocnione roztworem 5⁰/o i 7,5⁰/o).

W przypadku butanolu i roztworu żywicy na szybkość kapilarnego
nasycania wywierało wpływ stężenie roztworu wzmacniającego. Próbki
wzmocnione roztworem 10⁰/o podciągały wymienione ciecze znacznie wol-
niej, stąd nasiąkliwość ich po określonym okresie była mniejsza. Po
24 godzinach nasycania wszystkie próbki osiągały prawie swą maksy-
malną nasiąkliwość cieczami organicznymi.

Hipotezę o trudności sforsowania przez wodę bariery hydrofobowej
utworzonej na dolnej powierzchni próbek potwierdziło doświadczenie nad
kapilarnym nasycaniem próbek przepołowionych. Ilustruje to tab. 7.

Tabela 7

Wpływ czasu nasycania wapienia na drodze kapilarnego podciągania cieczy na jego nasiąkliwość
(połówki próbek)

Rodzaj żywicy	Stężenie roztworu w %	Rodzaj cieczy		
		woda		benzyna lakowa
		czas kapilarnego wznoszenia się cieczy w godz.		
		5	24	5
nasiąkliwość wagowa				
A	5,0	1,79	12,72	10,58
	7,5	0,62	9,92	11,69
	10,0	0,30	5,54	10,68
B	5,0	6,84	15,17	12,27
	7,5	2,18	14,17	11,75
	10,0	0,46	10,30	11,76
Próbki kontrolne		15,75	16,17	12,71

Wynika z niej, że woda łatwiej przenika w pory kamienia poprzez
wewnętrzną powierzchnię próbek. Obserwujemy w tym przypadku wy-
raźny wpływ stopnia polimeryzacji żywicy na szybkość nasycania. Próbki
wzmocnione polimerem o większych cząsteczkach (A) zostały minimalnie
nasycone wodą w okresie 5 godzin i dopiero po 24 godzinach wykazywały
znaczną nasiąkliwość. Natomiast próbki z polimerem o niższym stopniu
polimeryzacji (B) wzmocnione roztworem 5⁰/o osiągnęły już w pierwszym
okresie nasycenia 45⁰/o swej całkowitej nasiąkliwości.

Jeszcze wyraźniej zaznaczył się wpływ stężenia roztworów żywicy na
szybkość nasycania próbek wodą. W przypadku polimeru „A” nawet po
24 godzinach nasycania próbki wzmocnione roztworami 7,5⁰/o i 10⁰/o nie
uzyskały maksymalnej nasiąkliwości. Podobnie nie osiągnęły jej próbki
nasycone 10⁰/o roztworem polimeru „B”. Wyniki powyższe są zgodne z do-
świadczeniami nad kapilarnym wznoszeniem się wody.

W przypadku nasycania benzyną lakową przepołowionych próbek wapienia stwierdzamy, że szybkość nasycania jest zbliżona do szybkości, z jaką były nasycane próbki całe (tab. 6).

Nasiąkliwość określona poprzez zanurzenie

Ponieważ w doświadczeniu poprzednim nie nasycono całkowicie próbek wodą w czasie 24 godzin, postanowiono przedłużyć czas ich nasycania w kąpeli do 7 dni. Wyniki nasycania próbek „całych” zestawiono w tab. 8.

Tabela 8

Wpływ czasu nasycania wapienia na drodze zanurzenia na jego nasiąkliwość (próbki całe)

Stężenie roztworu (polimer A) %	Rodzaj cieczy nasycającej											
	woda			butanol			benzyna lakowa			5% roztwór PMB w benzynie lakowej		
	czas nasycania w dobach											
	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7
	nasiąkliwość w %											
	5,0	10,6	14,3	16,5	13,7	14,9	14,7	12,8	13,4	14,0	13,4	13,8
7,5	1,5	4,9	12,0	13,6	14,0	14,6	13,1	13,7	14,3	11,7	12,0	12,4
10,0	1,0	1,8	7,2	12,1	12,5	13,0	12,2	12,8	13,4	12,5	12,8	13,3
Próbki kontrolne	16,9	17,8	18,3	14,4	14,9	15,5	13,2	13,7	14,4	14,3	14,8	15,4

Na jej podstawie możemy stwierdzić, że po 24 godzinach zanurzenia w cieczach organicznych próbki zostały całkowicie nasycone. Świadczą o tym niewielkie przyrosty nasiąkliwości po 3 i 7 dobach, które także obserwujemy w próbkach kontrolnych. Spośród próbek nasycanych wodą, jedynie wzmocnione 5% roztworem PMB wykazywały dużą nasiąkliwość już po 1 dobie, a po 7 dobach zostały całkowicie nasycone.

Pozostałe próbki, a szczególnie wzmocnione roztworem 10% wchłaniały wodę bardzo powoli nie osiągając pełnej nasiąkliwości nawet po 7 dobach. Przyczyną tego jest hydrofobowość próbek.

Porównując uzyskane wyniki z rezultatami otrzymanymi przy nasycaniu kapilarnym (tab. 6) stwierdzamy, że po 24 godzinach próbki osiągnęły zbliżoną nasiąkliwość cieczami organicznymi. Istotne różnice uwidoczniły się przy nasycaniu wodą. Odmienne rezultaty uzyskano natomiast nasycając wodą połówki próbek kamienia. Wyniki zestawiono w tab. 9.

Wynika z niej, że po 1 dobie nasycania próbki wzmocnione roztworami polimerów uzyskały prawie maksymalną nasiąkliwość wodą. W dalszym okresie nasycania obserwujemy małe przyrosty nasiąkliwości. Doświadczenie jeszcze raz potwierdza hipotezę o większej hydrofobowości

Tabela 9

Wpływ czasu nasycania wapienia na drodze zanurzenia na jego nasiąkliwość
(połówki próbek)

Rodzaj polimeru	Stężenie roztworu %	Rodzaj cieczy nasycającej					
		woda			benzyna lakowa		
		czas nasycania w dobach					
		1	3	7	1	3	7
		nasiąkliwość w %					
A	5,0	14,5	16,1	17,0	11,2	11,9	13,1
	7,5	14,4	16,0	17,3	12,2	13,0	14,2
	10,0	11,7	14,0	15,5	11,4	12,3	13,4
B	5,0	16,7	18,1	18,9	12,9	13,9	15,2
	7,5	15,7	16,9	17,7	12,5	13,6	14,8
	10,0	14,4	16,2	17,6	12,3	13,1	14,3
Próbki kontrolne		16,5	17,8	18,4	13,7	14,6	15,7

powierzchni próbek kamieni niż ich partii wewnętrznych. Nasiąkliwość benzyną jest niezależna od tego, czy nasycono całe czy połówki próbek.

Porowatość otwarta wapienia wzmacnianego PMB

Przeprowadzone badania nasiąkliwości (tab. 6—9) wykazały, że wzmacnianie nie powoduje uszczelniania kamienia. Pozostaje on nadal porowaty. Potwierdzają to także obliczenia, które zamieszczono w tab. 10.

Tabela 10
Wpływ wzmacniania na porowatość otwartą wapienia

Stężenie roztworu PMB (A) %	Ciecz nasycająca					
	woda		butanol		benzyna lakowa	
	Po %	spadek Po %	Po %	spadek Po %	Po %	spadek Po %
Próbki kontrolne	31,3	—	32,4	—	33,4	—
5,0	28,8	7,9	30,1	7,2	30,2	9,6
7,5	29,5	5,7	29,6	8,7	27,2	17,1
10,0	26,8	14,3	27,2	16,1	18,2	15,6

Wzmacnianie PMB spowodowało więc spadek porowatości otwartej w granicach od 5,7% do 16%. Określając porowatość przy pomocy trzech cieczy uzyskano zbliżone rezultaty z próbkami wzmocnionymi roztworami 5% i 10%, rozbieżne natomiast z próbkami nasyconymi roztworem 7,5%, co należy przypisać niejednorodnym właściwościom próbek. Biorąc pod uwagę średnie wartości można stwierdzić, że przy zastosowaniu roztworu 5% następuje obniżenie porowatości o około 8%, przy roztworze 7,5% o około 10% i przy roztworze 10% o około 15%.

Z powyższych danych wynika, że stosując roztwór o określonym stężeniu powodujemy o około 50% większy spadek porowatości od jego stężenia.

WNIOSKI

Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły ustalić, co następuje:

1. Szybkość kapilarnego nasycania wapienia pińczowskiego zależy zarówno od stopnia polimeryzacji PMB, jak też od stężenia roztworu. Nasycając wapien przez zanurzenie, można w praktyce stosować roztwory o stężeniu do 10% polimerów blokowych otrzymanych w obecności 0,5% lub 1% nadtlenku benzoilu.

Nasycając natomiast obiekty kamienne in situ sposobem ciągłego przepływu lub innym można stosować jedynie te roztwory, które wykazują zdolność do szybkiego kapilarnego przemieszczania się w wapieniu. Można uznać, że powinny mieć one szybkość maksymalnie trzykrotnie dłuższą niż rozpuszczalnik. Zgodnie z tym założeniem do praktycznego zastosowania nadają się 5% i 7,5% roztwory polimeru „A”, oraz 5÷10% roztwory polimeru „B”.

2. Wapienie nasycone roztworami PMB w benzynie lakowej wysychają bardzo wolno. Trzeba więc chronić obiekty po nasyceniu przed deszczem w okresie około 30 dni.

3. Wytrzymałość mechaniczna wapienia jest uzależniona od stężenia użytego roztworu i od stopnia polimeryzacji żywicy. Do praktycznego użycia nadają się 5% i 7,5% roztwory polimeru „A” pod wpływem których wzrasta wytrzymałość wapienia około 60% lub 7,5% i 10% roztwory polimeru „B”, które wzmacniają o około 50%.

4. Polimetakrylan butylu nie uodparnia wapienia na działanie wody. Pod jej wpływem następuje spadek wytrzymałości do około 50%. Pomimo to wapien wzmocniony 7,5% i 10% roztworem PMB posiadał od 26% do 46% wyższą wytrzymałość od nasyconego wodą wapienia niewzmacnianego.

5. Wzmocnienie wapienia sposobem nasycania przez zanurzenie zapobiega całkowicie kapilarnemu przemieszczaniu się wody do kamienia. Świadectwem tego był przyrost ciężarów próbek zanurzonych do wody na głębokość 1 cm który wynosił poniżej 1%. Wapien nasycony kapilarnie wykazuje zdolność wchłaniania wody w zależności od stężenia roztworu wzmacniającego i stopnia polimeryzacji żywicy. Świadectwem tego były krople wody naniesione na powierzchnie próbek.

6. Powierzchnie nasyconych kamieni posiadają odmienne właściwości od wewnętrznych partii próbek. Są one mianowicie bardziej hydrofobowe. Świadectwem tego było szybsze podciąganie wody przez środkowe partie próbek.

7. Wzmocnione wapienie mają zdolność kapilarnego podciągania rozpuszczalników organicznych. Czas podciągania benzyny lakowej był około 2—3-krotnie dłuższy niż przez próbki niewzmaniane. Czas nasycania roztworami jest jeszcze większy, czego świadectwem były badania wpływu nasycania kapilarnego na nasiąkliwość kamieni. Pomimo to można stwierdzić, że istnieje możliwość ponownego nasycania wapieni, zarówno poprzez zanurzenie jak ciągły przepływ. Do tego celu należy jednak użyć rozpuszczalników, które nie rozpuszczają polimetakrylanu butylu.

8. Badania nasiąkliwości i obliczona porowatość otwarta wzmocnionych wapieni dowodzą, że nasycanie roztworami PMB nie uszczelnia porów w kamieniu. Roztwór o określonym stężeniu zmniejsza w stopniu o około 50% większym porowatość otwartą, niż wynosi jego stężenie.

Wiesław Domasłowski

STUDIES ON DEEP CONSOLIDATION OF PIŃCZÓW LIMESTONE WITH SOLUTIONS OF THERMOPLASTIC SYNTHETIC RESINS

Part I

STUDIES ON APPLICATION OF POLYBUTYL METHACRYLATE SOLUTIONS

(Summary)

Studies on consolidation (strengthening) of Pińczów limestone with polybutyl methacrylate (PBM) have been led using two polymers of polybutyl methacrylate (A and B) differing in degree of polymerization. Their properties are determined by specific mass and viscosity of their solutions (Table 1).

The following parameters have been determined for the systems composed of fine-porous Pińczów limestone and solutions of those polymers in white spirit:

1. Rate of capillary rise of the solutions in limestone and their absorption by the stone (Table 2).
2. Rate of drying of limestone saturated with PBM solutions (Table 3).
3. Compressive strength of consolidated limestone (Table 4).
4. Ability of capillary rise of water and white spirit in consolidated limestone (Fig. 1, Table 5).
5. Water, butanol, white spirit and 5% solution of PBM absorption by consolidated limestone (Tables 6—9).
6. Open porosity of consolidated limestone (Table 10).

The obtained results indicate:

1. Practically servicable solutions are: 5 and 7,5% PBM — A solutions and 5—10% PBM — B solutions.
2. Saturated limestone is drying very long and because of that the objects would be sheltered from the rain for about 30 days.

3. Consolidated limestone shows compressive strength increased from 50% (7,5—10% PBM — B solutions) to 60% (5—7,5% PBM — A solutions).

4. Mechanical resistance of consolidated limestone saturated with water is 26—46% higher than that of non-consolidated stone.

5. Consolidated limestone has low capacity of water capillary rise, it rises well, however, organic solvents and the resins solutions.

6. Saturation of limestone with PBM solutions causes decrease of water absorption and porosity twice more than amounts concentration of used solution (for example 5% solution decreases water absorption and porosity of 10%).